






METHOD FOR CURING AMINOPLAST RESINS

Patent number: WO0248261
Publication date: 2002-06-20
Inventor: RAETZSCH MANFRED (AT); DICKE RENE (AT); JOCHAM DANIEL (AT)
Applicant: AGROLINZ MELAMIN GMBH (AT); RAETZSCH MANFRED (AT); DICKE RENE (AT); JOCHAM DANIEL (AT)
Classification:
- **international:** C08G12/32; C08L61/28; C08L61/30; C08G12/00; C08L61/00; (IPC1-7): C08L61/28; C08G12/32; C08G12/38; C08L61/30
- **european:** C08G12/32; C08L61/28; C08L61/30
Application number: WO2001EP14582 20011212
Priority number(s): AT20000002088 20001215

Also published as:

 WO0248261 (A3)
 US2005020750 (A1)
 EE200300288 (A)
 CA2436320 (A1)

Cited documents:

 CA2000472
 US3912532
 WO0049072
 WO9514733

Report a data error here

Abstract of WO0248261

The invention relates to a method for curing aminoplast resins according to which inorganic particles, which have a laminated structure and which comprise interlamellarly exchangeable cations of the flowing type: alkali cations, alkaline-earth cations, aluminum cations, iron cations and/or manganese cations, are used as curing agents. The invention also relates to aminoplast resins cured in such a manner, to semi-finished products and to molding materials.

Data supplied from the **esp@cenet** database - Worldwide

(12) NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES
PATENTWESENS (PCT) VERÖFFENTLICHTE INTERNATIONALE ANMELDUNG

(19) Weltorganisation für geistiges Eigentum
Internationales Büro



(43) Internationales Veröffentlichungsdatum
20. Juni 2002 (20.06.2002)

PCT

(10) Internationale Veröffentlichungsnummer
WO 02/48261 A2

(51) Internationale Patentklassifikation⁷: C08L 61/28,
C08G 12/32, 12/38, C08L 61/30

(AT). DICKE, René [DE/AT]; Franckstrasse 26, A-4020
Linz (AT). JOCHAM, Daniel [AT/AT]; Bethlehemstrasse
50, A-4020 Linz (AT).

(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP01/14582

(22) Internationales Anmeldedatum:
12. Dezember 2001 (12.12.2001)

(74) Anwalt: VA TECH PATENTE GMBH & CO; Zusam-
menschluss Nr. 169, Stahlstrasse 21a, A-4031 Linz (AT).

(25) Einreichungssprache: Deutsch

(81) Bestimmungsstaaten (*national*): BY, CA, CZ, EE, HU,
NO, PL, RU, SK, TR, UA, US.

(26) Veröffentlichungssprache: Deutsch

(84) Bestimmungsstaaten (*regional*): europäisches Patent (AT,
BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC,
NL, PT, SE, TR).

(30) Angaben zur Priorität:
A 2088/2000 15. Dezember 2000 (15.12.2000) AT

Veröffentlicht:

(71) Anmelder (für alle Bestimmungsstaaten mit Ausnahme von
US): AGROLINZ MELAMIN GMBH [AT/AT]; St. Pe-
ter-Strasse 25, A-4021 Linz (AT).

— ohne internationalen Recherchenbericht und erneut zu
veröffentlichen nach Erhalt des Berichts

(72) Erfinder; und

(75) Erfinder/Anmelder (nur für US): RÄTZSCH, Manfred
[DE/AT]; Langbauernweg 4, A-4062 Wilhering/Thalheim

Zur Erklärung der Zweibuchstaben-Codes und der anderen
Abkürzungen wird auf die Erklärungen ("Guidance Notes on
Codes and Abbreviations") am Anfang jeder regulären Ausgabe
der PCT-Gazette verwiesen.



WO 02/48261 A2

(54) Title: METHOD FOR CURING AMINOPLAST RESINS

(54) Bezeichnung: VERFAHREN ZUM HÄRTEN VON AMINOPLASTHARZEN

(57) Abstract: The invention relates to a method for curing aminoplast resins according to which inorganic particles, which have a laminated structure and which comprise interlamellarly exchangeable cations of the flowing type: alkali cations, alkaline-earth cations, aluminum cations, iron cations and/or manganese cations, are used as curing agents. The invention also relates to aminoplast resins cured in such a manner, to semi-finished products and to molding materials.

(57) Zusammenfassung: Verfahren zum Härten von Aminoplastharzen, bei dem als Härte anorganische Partikel mit Schichtstruktur, die interlamellar austauschbare Kationen vom Typ Alkali-, Erdalkali-, Aluminium-, Eisen- und/oder Mangan-Kationen besitzen, verwendet werden, sowie derart gehärtete Aminoplastharze, Halbzeuge und Formstoffe.

Verfahren zum Härten von Aminoplastharzen

Die Erfindung betrifft ein Verfahren zum Härten von Aminoplastharzen mit verbesserter Zähigkeit sowie derart gehärtete Aminoplastharze.

Halbzeuge und Formstoffe aus Aminoplasten wie Pressteile, Spritzgussteile, Profile, Fasern, Schaumstoffe, Beschichtungen und Lamine sind bekannt (Ullmanns Encyclopedia of Industrial Chemistry, 4. Auflage, Vol. A2, 115-141). Von Nachteil bei den Halbzeugen und Formstoffen aus Aminoplasten ist deren geringe Zähigkeit.

Es sind eine Reihe von Verfahren bekannt, die Zähigkeit von Halbzeugen und Formstoffen aus Aminoplasten zu verbessern.

Formstoffe aus Melaminharzen erhöhter Zähigkeit erzielt man durch Melaminharzrezepturen, bei denen die Melaminkomponente teilweise durch Hydroxy-oxyalkyl-Gruppen substituierte Melamine ersetzt ist (EP 0 408 947), oder durch Einbau von Glycolen in das Melaminharz (EP 0 149 652). Bei der Herstellung von Melaminharz-Schaumstoffen wird eine Verbesserung der Zähigkeit erreicht, wenn Verschäumung und Vernetzung unter Einsatz von Mikrowellenbestrahlung erfolgt (EP 0 037 470). Die Sprödigkeit von Melaminharzlaminate wird durch Einsatz von Melaminharzen reduziert, die Dicyandiamid und Polyalkohole eingebaut in die Melaminharzkomponente enthalten (WO 96 20 230).

Bei der Herstellung von Schaumstoffen auf Basis von Harnstoffharzen erzielt man Schaumstoffe verbesserter Zähigkeit, wenn mit Polyalkoholen wie Pentaerythrit, Arabit oder Sorbit (DAS 1 054 232) oder mit Polyethylenglycolen (US 2 807 595) modifizierte Harnstoffharze eingesetzt werden.

Von Nachteil bei diesen Verfahren ist es, dass die Zunahme der Zähigkeit mit einem Abfall der Festigkeit der Halbzeuge und Formstoffe verbunden ist.

Die Zähigkeit von Halbzeugen und Formstoffen aus Aminoplasten wird weiterhin durch die eingesetzten Härter und den Grad der Aushärtung bestimmt. Bekannte Härter für Aminoplaste sind p-Toluolsulfonsäure, Naphthalinsulfonsäure, Phthalsäure, Maleinsäure und Amin- bzw. Ammoniumsalze von anorganischen Säuren (Woebcken, W., Kunststoff-Handbuch Bd. 10, 2. Aufl., Carl-Hanser-Verlag München 1988). Die Möglichkeiten der Verbesserung der Zähigkeit von Aminoplasten unter Steuerung des Härungsverlaufs durch Härtungstemperatur und pH-Bereich sind jedoch begrenzt.

Die Aufgabe der Erfindung bestand in der Entwicklung von Halbzeugen und Formstoffen aus Aminoplasten, die eine verbesserte Zähigkeit bei gleichzeitig hoher Festigkeit besitzen.

Überraschenderweise wurde gefunden, dass sich durch Einsatz von Härtern aus anorganischen Partikeln mit Schichtstruktur, die interlamellar austauschbare Kationen enthalten, Aminoplaste hoher Zähigkeit und Festigkeit herstellen lassen.

Gegenstand der Erfindung ist demnach ein Verfahren zum Härten von Aminoplastharzen, das dadurch gekennzeichnet ist, dass als Härter anorganische Partikel mit Schichtstruktur, die interlamellar austauschbare Kationen vom Typ Alkali-, Erdalkali-, Aluminium-, Eisen- und/oder Mangan-Kationen besitzen, verwendet werden.

Die Aminoplastharze und die daraus hergestellten Halbzeuge und Formstoffe enthalten als Härter 1 bis 30 Masse%, bezogen auf die Halbzeuge und Formstoffe, anorganische Partikel mit Schichtstruktur, die interlamellar austauschbare Kationen von Typ Alkali-, Erdalkali-, Aluminium-, Eisen- und/oder Mangan-Kationen besitzen, wobei die Halbzeuge und Formstoffe gegebenenfalls, jeweils bezogen auf die Aminoplastharze, 20 bis 5000 Masse% flächige Trägermaterialien, 1 bis 400 Masse% Füll- und/oder Verstärkerstoffe, 0,1 bis 5 Masse% polymere Dispergatoren und/oder 0,1 bis 5 Masse% übliche Zusatzstoffe enthalten können.

Bevorzugt sind die Halbzeuge und Formstoffe Pressteile, Spritzgussteile, Profile, Mikrokapseln, Fasern, geschlossenzellige oder offenzellige Schaumstoffe, Beschichtungen, Lamine, Schichtpressstoffe oder imprägnierte flächige Trägermaterialien.

Als Aminoplastharze werden Melaminharze, Harnstoffharze, Cyanamidharze, Dicyandiamidharze, Guanaminharze, Sulfonamidharze und/oder Anilinharze bevorzugt.

Als Melaminharze werden Polykondensate aus Melamin bzw. Melaminderivaten und C_1 - C_{10} -Aldehyden mit einem Molverhältnis Melamin bzw. Melaminderivat / C_1 - C_{10} -Aldehyden 1 : 1 bis 1: 6 sowie deren partielle Veretherungsprodukte mit C_1 - C_{10} -Alkoholen bevorzugt, wobei die Melaminderivate insbesondere durch Hydroxy- C_1 - C_{10} -alkylgruppen, Hydroxy- C_1 - C_4 -alkyl-(oxa- C_2 - C_4 -alkyl)₁₋₅-gruppen und/oder durch Amino- C_1 - C_{12} -alkylgruppen substituierte Melamine, Diaminomethyltriazine und/oder Diaminophenyltriazine, besonders bevorzugt 2-(2-Hydroxyethylamino)-4,6-diamino-1,3,5-triazin, 2-(5-Hydroxy-3-oxapentylamino)-4,6-diamino-1,3,5-triazin und/oder 2,4,6-Tris-(6-aminohexylamino)-1,3,5-triazin Ammelin, Ammelid, Melem, Melon, Melam, Benzoguanamin, Acetoguanamin, Tetramethoxymethylbenzoguanamin, Caprioguanamin, und/oder Butyroguanamin sind, und die C_1 - C_{10} -Aldehyde insbesondere Formaldehyd, Acetaldehyd, Trimethylolacetaldehyd, Acrolein, Furfurol, Glyoxal und/oder Glutaraldehyd, besonders bevorzugt Formaldehyd, sind.

Die Melaminharze können ebenfalls 0,1 bis 10 Masse%, bezogen auf die Summe von Melamin und Melaminderivaten, eingebaute Phenole und/oder Harnstoff enthalten. Als Phenolkomponenten sind dabei Phenol, C_1 - C_9 -Alkylphenole, Hydroxyphenole und/oder Bisphenole geeignet.

Beispiele für partielle Veretherungsprodukte von Melaminharzen mit C_1 - C_{10} -Alkoholen sind methylierte oder butylierte Melaminharze.

Beispiele für die in den Halbzeugen oder Formstoffen als Aminoplaste gegebenenfalls enthaltenen Harnstoffharze sind neben Harnstoff-Formaldehyd-Harzen ebenfalls Mischkondensate mit Phenolen, Säureamiden oder Sulfonsäureamiden.

Beispiele für die in den Halbzeugen oder Formstoffen als Aminoplaste gegebenenfalls enthaltenen Sulfonamidharze sind Sulfonamidharze aus p-Toluolsulfonamid und Formaldehyd.

Beispiele für die in den Halbzeugen oder Formstoffen als Aminoplaste gegebenenfalls enthaltenen Guanaminharze sind Harze, die als Guanaminkomponente Benzoguanamin, Acetoguanamin, Tetramethoxymethylbenzoguanamin, Caprinoguanamin und/oder Butyroguanamin enthalten.

Beispiele für die in den Halbzeugen oder Formstoffen als Aminoplaste gegebenenfalls enthaltenen Anilinharze sind Anilinharze, die als aromatische Diamine neben Anilin ebenfalls Toluidin und/oder Xylidine enthalten können.

Die in den Halbzeugen und Formstoffen aus Aminoplasten enthaltenen anorganischen Partikel mit Schichtstruktur sind bevorzugt Silikate, Phosphate, Arsenate, Titanate, Vanadate, Niobate, Molybdate und/oder Manganate, besonders bevorzugt Schichtsilikate vom Typ Montmorillonit, Bentonit, Kaolinit, Muskovit, Hectorit, Fluorhectorit, Kanemit, Revdit, Grumantit, Illerit, Saponit, Beidelit, Nontronit, Stevensit, Laponit, Taneolit, Vermiculit, Halloysit, Volkonskoit, Magadit, Rectorit, Halloysit, Kenyait, Sauconit, Borfluorphlogopit und/oder synthetische Schichtsilikate.

Beispiele für geeignete Phosphate mit Schichtstruktur sind Verbindungen der Formel $H_2[M^{IV}(PO_4)_2] \cdot xH_2O$ ($M^{IV} = Zr, Ti, Ge, Sn, Pb$) und $CaPO_4R \cdot H_2O$ ($R = CH_3, C_2H_5$).

Beispiele für geeignete Arsenate mit Schichtstruktur sind Verbindungen der Formel $H_2[M^{IV}(AsO_4)_2] \cdot xH_2O$ und $H[Mn(AsO_4)_2] \cdot xH_2O$.

Beispiele für geeignete Titanate mit Schichtstruktur sind Verbindungen der Formel $\text{Na}_4\text{Ti}_9\text{O}_{20} \cdot x\text{H}_2\text{O}$ und $\text{K}_2\text{Ln}_2\text{Ti}_3\text{O}_{10} \cdot x\text{H}_2\text{O}$.

Synthetische Schichtsilikate werden beispielsweise durch Umsetzung von natürlichen Schichtsilikaten mit Natriumhexafluorosilikat erzielt.

Insbesondere werden solche Schichtsilikate bevorzugt, deren Schichten einen Schichtabstand von rd. 0,4 nm bis 1,5 nm besitzen.

Bevorzugte flächige Trägermaterialien, die in den erfindungsgemässen Halbzeugen und Formstoffen enthaltenen sein können, sind Papier, Pappe, Holzzeugnisse, Holzfaserplatten, Holzspanplatten, Glasfasergewebe, Vliese, Textilgewebe, Kunststofffolien, Kunststoffplatten, flächige Kunststoffteile, Metallfolien oder flächige Metallteile wie Karosserieteile im Automobilbereich oder Abdeckungen im Geräte- und Maschinenbau.

Als Füllstoffe können in den erfindungsgemässen Halbzeugen oder Formstoffen Al_2O_3 , $\text{Al}(\text{OH})_3$, Bariumsulfat, Calciumcarbonat, Glaskugeln, Kieselerde, Glimmer, Quarzmehl, Schiefermehl, Mikrohohlkugeln, Ruß, Talkum, Gesteinsmehl, Holzmehl, Cellulosepulver und/oder Schalen- und Kernmehle wie Erdnussschalenmehl oder Olivenkernmehl enthalten sein.

Beispiele für Verstärkerstoffe, die in den erfindungsgemässen Halbzeugen oder Formstoffen enthalten sein können, sind Holzfasern, Cellulosefasern, Flachs, Jute und Kenaf.

Bevorzugte Verstärkerstoffe sind anorganische Fasern, insbesondere Glasfasern und/oder Kohlenstofffasern, Naturfasern, insbesondere Cellulosefasern, und/oder

Kunststofffasern, insbesondere Fasern aus Polyacrylnitril, Polyvinylalkohol, Polyvinylacetat, Polypropylen, Polyester und/oder Polyamiden.

Bevorzugte polymere Dispergatoren, die in den erfindungsgemässen Halbzeugen oder Formstoffen enthalten sein können, sind wasserlösliche, in Wasser dispergierbare und/oder in Wasser emulgierbare Polymere.

Beispiele für wasserlösliche Polymere, die in den erfindungsgemässen Halbzeugen oder Formstoffen enthalten sein können, sind Polyvinylalkohol, Polyacrylamid, Polyvinylpyrrolidon, Polyethylenoxid, Methylcellulose, Ethylcellulose, Hydroxyethylcellulose und/oder Carboxymethylcellulose.

Die in den erfindungsgemässen Halbzeugen oder Formstoffen gegebenenfalls enthaltenen Wasser dispergierbaren bzw. in Wasser emulgierbaren Polymere sind Thermoplaste, Elastomere und/oder Wachse.

Beispiele für geeignete Thermoplaste sind Celluloseester, Celluloseether, Polyvinylacetat, Polyvinylpropionat, Polyacrylate, ungesättigte bzw. gesättigte Polyester, Maleinsäureanhydrid-Copolymere, Polypropylenoxid und/oder Ethylen-Vinylacetat-Copolymere. Als Maleinsäureanhydrid-Copolymere werden Copolymere bevorzugt, bei denen die Anhydridgruppen durch Amidierung und/oder Imidierung mit hydrophoben Kohlenwasserstoffsubstituenten oder durch Veresterung mit hydrophilen Polyalkylenoxidsubstituenten modifiziert sind.

Beispiele für in Wasser dispergierbare bzw. in Wasser emulgierbare Elaste sind Styren-Butadien-Kautschuke, Acrylatkautschuke, Polyurethane und/oder Fluorelastomere.

Beispiele für geeignete Wachse sind Polyolefinoxidatwachse wie Polyethylenwachsoxide oder Wachse auf Basis von Ethylen-Vinylacetat-Copolymeren.

Besonders bevorzugte polymere Dispergatoren, die in den erfindungsgemässen Halbzeugen oder Formstoffen gegebenenfalls enthalten sind, sind Polyvinylalkohol, Polyvinylacetat, Maleinsäureanhydrid-Copolymere und/oder ungesättigte bzw. gesättigte Polyester.

Die üblichen Zusatzstoffe, die in den erfindungsgemässen Halbzeugen und Formstoffen enthalten sein können, sind insbesondere 0,1 bis 30 Masse% Flammschutzmittel und/oder 0,05 bis 1 Masse% Stabilisatoren.

Beispiele für geeignete Flammschutzmittel, die gegebenenfalls in den Halbzeugen oder Formstoffen enthalten sein können, sind Ammoniumphosphat, Ammoniumpolyphosphat, Antimontrioxid, Magnesiumphosphat, Decabromdiphenylether, Trisdibrompropylisocyanurat, Tetrabrombisphenol-bis-dibrompropylether und/oder Tris(trisbromneopentyl)phosphat.

Beispiele für geeignete Stabilisatoren, die insbesondere bei Lackharzbeschichtungen eingesetzt werden können, sind Bis(2,2,6,6-tetramethyl-4-piperidiny)sebazat oder Benztriazolderivate wie 2-(2-Hydroxy-3,5-di-tert-amylphenyl)-2H-benztriazol oder 2-(2-Hydroxy-3-tert.butyl-5-methylphenyl)benztriazol.

Die Halbzeuge und Formstoffe aus Aminoplasten mit verbesserter Zähigkeit werden erfindungsgemäss nach einem Verfahren hergestellt, bei dem Mischungen aus Aminoplast-Vorkondensaten und, als Härter, 1 bis 30 Masse%, bezogen auf die Aminoplast-Vorkondensate, anorganischen Partikeln mit Schichtstruktur, die interlamellar austauschbare Kationen von Typ Alkali-, Erdalkali-, Aluminium-, Eisen- und/oder Mangan-Kationen besitzen, in Form wässriger Dispersionen bzw. Emulsionen mit einem Feststoffgehalt von 30 bis 80 Masse%, die gegebenenfalls bis 50 Masse% C₁-C₈-Alkohole, 0,1 bis 5 Masse% polymere Dispergatoren und 0,01 bis 3 Masse% Detergentien enthalten können, nach an sich bekannten Verfahren

- nach Trocknung und nachfolgender thermischen Verarbeitung der Formmassen durch Pressen, Spritzguss, Schmelzspinnen oder Extrusion zu Pressteilen, Spritzgussteilen, Fäden oder Profilen ausgeformt und ausgehärtet werden, oder
- nach Konzentrierung der wässrigen Lösungen durch Zentrifugenspinnen, Fadenziehen, Extrudieren oder Fibrillierungsprozesse, gegebenenfalls unter nachfolgender Reckung, und Härtung zu Aminoplastfasern verarbeitet werden, oder
- durch Eintrag in eine emulgatorfreie wässrige Dispersion von festen oder flüssigen Kapselkernbildnern, Aushärtung und Sprühtrocknung zu Mikrokapseln verarbeitet werden, oder
- durch Eintrag in eine emulgatorfreie wässrige Dispersion von flüchtigen Kohlenwasserstoffen, Inertgasen und/oder anorganischen Carbonaten, und Austrag der Hohlpartikel entweder in Formen und Aushärtung zu geschlossenzelligen Schaumstoffen oder durch ein Formwerkzeug und Aushärtung zu geschlossenzelligen geschäumten Profilen verarbeitet werden, oder
- durch Eintrag in eine wässrige Treibmittelemulsion von flüchtigen Kohlenwasserstoffen, Inertgasen und/oder anorganischen Carbonaten, Erwärmung auf die Siede- bzw. Zersetzungstemperatur des Treibmittels und Austrag entweder in Formen und Aushärtung zu offenzelligen Schaumstoffen oder durch ein Formwerkzeug und Aushärtung zu offenzelligen geschäumten Profilen verarbeitet werden, oder
- nach Rezepturierung zu Lackharzlösungen bzw. Lackharzdispersionen und nachfolgend durch Auftrag der Lackharzlösungen bzw. Lackharzdispersionen auf flächige Trägermaterialien, Trocknung und Härtung zu Lackharzbeschichtungen verarbeitet werden, oder
- nach Rezepturierung zu Tränkhharzlösungen bzw. Tränkhharzdispersionen nachfolgend durch Tränkung von flächigen Trägermaterialien, Laminierung und Härtung zu Schichtpressstoffen bzw. Laminaten verarbeitet werden,

wobei, jeweils bezogen auf die Aminoplaste, 1 bis 400 Masse% Füll- und/oder Verstärkerstoffe und/oder 0,1 bis 5 Masse% übliche Zusatzstoffe vor und/oder während der Verarbeitung zu Halbzeugen oder Formstoffen zugesetzt werden können.

Die üblichen Zusatzstoffe, die bei dem erfindungsgemässen Verfahren zur Herstellung von Halbzeugen und Formstoffen aus Aminoplasten mit verbesserter Zähigkeit eingesetzt werden können, sind insbesondere 0,1 bis 3 Masse%, vorzugsweise 0,1 bis 0,6 Masse%, Tenside, 0,1 bis 2 Masse% Gleitmittel, 0,1 bis 30 Masse% Flamm- schutzmittel und/oder 0,05 bis 1 Masse% Stabilisatoren.

Als Tenside können bei dem Verfahren zur Herstellung von Halbzeugen und Formstoffen C_{12} - C_{22} - gesättigte oder ungesättigte Kohlenwasserstoffe mit Hydroxy- und/oder Carboxy-gruppen, anionenaktive Tenside, kationenaktive Tenside oder nichtionische Tenside eingesetzt werden.

Beispiele für C_{12} - C_{22} - gesättigte Kohlenwasserstoffe mit Hydroxy- und/oder Carboxy- gruppen sind Laurinsäure, Stearinsäure, Behensäure, Laurylalkohol, Stearylalkohol und Behenalkohol.

Beispiele für C_{12} - C_{22} - ungesättigte Kohlenwasserstoffe mit Hydroxy- und/oder Carboxygruppen sind Linolsäure, Linolensäure, Eleostearinsäure, Ölsäure, Eurucasäure, Oleylalkohol, Elaidylalkohol und Eurucylalkohol.

Beispiele für anionenaktive Tenside sind Metallsalze wie Natriumsalze von Alkylsulfonaten und Alkylarylsulfonaten mit 8 bis 20 C-Atomen im Alkylrest, Metallsalze von Sulfobernsteinsäureestern, sulfierten Ricinusölen, Alkylnaphthalinsulfonsäuren, Phenolsulfonsäuren sowie Schwefelsäureester wie C_{12} - C_{18} -Alkylhydrogensulfate oder C_{16} - C_{18} -Fettalkoholsulfate.

Beispiele für kationenaktive Tenside sind Ölsäuretriethanolaminester und Laurinpyridiniumchlorid.

Beispiele für nichtionische Tenside sind ethoxyliertes Ricinusöl, ethoxylierte Talkfettalkohole, ethoxylierte Stearinsäure oder Ölsäure oder ethoxyliertes Nonylphenol.

Die Rezepturierung der Formmassen zur Herstellung der Pressteile, Spritzgussteile oder Profile kann insbesondere durch Nassimprägnierung oder Trockenimprägnierung erfolgen. Beim Nassimprägnierungsverfahren wird die Lösung des Aminoplastvorkondensats, die anorganische Partikel mit Schichtstruktur mit interlamellar austauschbaren Kationen von Typ Alkali-, Erdalkali-, Aluminium-, Eisen- und/oder Mangan-Kationen als Härter dispergiert enthält, in Knetern mit den Füllstoffen wie Zellstoff, Holzmehl, Textilschnitzeln, Textilfasern, Papierschnitzel, Papierfasern oder Glasfasern und üblichen Zusatzstoffen wie Gleitmitteln und Pigmenten homogenisiert und in Trockentrommeln bei Temperaturen unterhalb 80°C getrocknet. Beim Trockenimprägnierungsverfahren werden zerkleinerte Aminoplast-Festharze oder sprühgetrocknete Aminoplast-Festharze, die anorganische Partikel mit Schichtstruktur mit interlamellar austauschbaren Kationen von Typ Alkali-, Erdalkali-, Aluminium-, Eisen- und/oder Mangan-Kationen als Härter enthält, mit Füllstoffen wie Holzmehl oder Gesteinsmehl und üblichen Zusatzstoffen wie Gleitmitteln und Pigmenten trocken vorgemischt und auf Walzwerken oder kontinuierlichen Knetern homogenisiert. Bevorzugte Verarbeitungstemperaturen liegen bei der Herstellung von Pressteilen bei 140°C bis 170°C und bei der Herstellung von Spritzgussteilen bei 155°C bis 180°C

Geeignete Verarbeitungshilfsmittel, die als übliche Zusatzstoffe bei der Herstellung der Halbzeuge oder Formstoffe zugesetzt werden können, sind Calciumstearat, Magnesiumstearat und/oder Wachse.

Bei der Herstellung von Melaminharzfasern als Aminoplasthalbzeuge werden Melamin mit Formaldehyd und/oder Mischungen aus 20 bis 99,9 Masse% Melamin und

0,1 bis 80 Masse% Melaminderivaten und/oder Triazinderivaten, gegebenenfalls unter Zusatz von 0,1 bis 10 Masse%, bezogen auf die Summe von Melamin, Melaminderivaten und Triazinderivaten, an Phenolen, mit Formaldehyd kondensiert, wobei das Molverhältnis Melamin/ Formaldehyd bzw. Melamin + Melaminderivat bzw. Triazinderivat / Formaldehyd bevorzugt 1 : 1,0 bis 1 : 4 beträgt. Die Faserherstellung erfolgt aus den hochkonzentrierten wässrigen Lösungen der Polykondensate (Feststoffgehalt 50 bis 70 Masse%) nach Zusatz der anorganischen Partikel mit Schichtstruktur, die interlamellar austauschbare Kationen von Typ Alkali-, Erdalkali-, Aluminium-, Eisen- und/oder Mangan-Kationen besitzen, als Härter, durch Zentrifugenspinnen, Fadenziehen, Extrudieren oder Fibrillierungsprozesse, gegebenenfalls nachfolgende Reckung, und Härtung. Beim Extrusionsverfahren wird die Spinnlösung durch eine Düse in eine auf 170 bis 320°C beheizte Atmosphäre (Luft oder Inertgas) gepresst, um die Entfernung der in der Spinnlösung enthaltenen Lösungsmittel und die Härtung der Faser in möglichst kurzer Zeit zu erreichen.

Die Herstellung von Mikrokapseln erfolgt durch Eintrag der Aminoplastvorkondensate in eine emulgatorfreie wässrige Dispersion von festen oder flüssigen Kapselkernbildnern und anorganischen Partikeln mit Schichtstruktur, die interlamellar austauschbare Kationen von Typ Alkali-, Erdalkali-, Aluminium-, Eisen- und/oder Mangan-Kationen besitzen, als Härter, und nachfolgende Aushärtung und Sprühtrocknung. Der Einsatz der Kapselkernbildner bei der Herstellung der Mikrokapseln wird durch das Anwendungsgebiet der Mikrokapseln bestimmt. Beispiele für feste Kapselkernbildner sind feindisperse Fotochemikalien, Herbizide, Pestizide, Agrochemikalien, Pharmaceutica, Pigmente, Farbstoffe, Flammenschutzmittel, Katalysatoren, Magnetpartikel und Stabilisatoren. Beispiele für flüssige Kapselkernbildner sind Adhesive, Aromastoffe, Parfüme, Tinten und in Wasser dispergierbare Flüssigkeiten wie Öle.

Bei der Herstellung der geschlossenzelligen Schaumstoffe oder geschlossenzelligen geschäumten Profile als Aminoplast-Halbzeuge ist es von Vorteil, zur Erzielung einer feinteiligen emulgatorfreien wässrigen Dispersion der eingesetzten flüchtigen Koh-

lenwasserstoffe und/oder Inertgase Gaseintrags-Mehrphasenpumpen einzusetzen. Den hergestellten Hohlpartikeln können vor der Verarbeitung zu Schaumstoffen oder Profilen 1 bis 20 Masse%, bezogen auf die eingesetzten Aminoplastvorkondensate, Prepolymere auf Basis von Epoxidharzen, Phenolharzen, Harnstoffharzen, Melaminharzen, Anilinharzen, Resorcinharzen und/ oder Polyesterharzen zugesetzt werden.

Beispiele für geeignete flüchtige Kohlenwasserstoffe, die bei der Herstellung der geschlossenzelligen bzw. offenzelligen Halbzeuge oder Formstoffe aus Aminoplasten eingesetzt werden können, sind Butan, Pentan, Isopentan und/oder Hexan.

Bei der Herstellung von Lackharzbeschichtungen als Aminoplasthalbzeuge werden Aminoplastvorkondensate unter Zusatz von anorganischen Partikeln mit Schichtstruktur mit interlamellar austauschbare Kationen von Typ Alkali-, Erdalkali-, Aluminium-, Eisen- und/oder Mangan-Kationen als Härter, Pigmenten, und gegebenenfalls Füllstoffen, Stabilisatoren, Lösungsmitteln sowie Filmbildnern vom Typ Alkydharze, Epoxidharze und/oder Phenolharze rezepturiert, auf Trägermaterialien wie Holz aufgebracht und bei Temperaturen unterhalb 80°C ausgehärtet oder auf metallische Trägermaterialien aufgebracht und bei Temperaturen bis 180°C ausgehärtet.

Bei der Herstellung von Laminaten bzw. Schichtpressstoffen als Aminoplasthalbzeuge werden erfindungsgemäss flächige Trägermaterialien aus organischen oder anorganischen Fasern in Form von Bähnen, Geweben, Matten oder Vliesen mit der wässrigen Lösung des Aminoplastvorkondensats, die als Härter anorganische Partikel mit Schichtstruktur mit interlamellar austauschbare Kationen von Typ Alkali-, Erdalkali-, Aluminium-, Eisen- und/oder Mangan-Kationen enthalten, beispielsweise in Tränkanlagen imprägniert und in Trockenkanälen bei Temperaturen bis 140°C getrocknet und als Laminat ausgehärtet oder nach Schneiden und gegebenenfalls Einbringen von Zwischenlagen, z.B. aus Holz, Papier oder Pappe, in Mehretagenpressen zu Schichtpressstofftafeln verpresst. Die verbesserte Zähigkeit von Laminaten ist für die thermische Nachverarbeitbarkeit der Lamine bzw. Schichtpressstoffe von

Bedeutung, bei denen bei geringen Biegeradien während der thermischen Nachverarbeitung eine Rissbildung ausgeschlossen werden muss.

Die als polymere Dispergatoren gegebenenfalls eingesetzten wasserlöslichen, in Wasser dispergierbaren und/oder in Wasser emulgierbaren Polymere können bei der Herstellung der erfindungsgemässen Halbzeuge und Formstoffe aus Aminoplasten in Abhängigkeit vom Dispergator als Lösung, Dispersion oder Emulsion in Wasser oder organischen Lösungsmitteln eingesetzt werden.

Die wasserlöslichen, in Wasser dispergierbaren und/oder in Wasser emulgierbaren Polymere können ebenfalls in situ gebildet werden, indem zu den als wässrige Dispersionen bzw. Emulsionen vorliegenden Mischungen aus Aminoplast-Vorkondensaten und anorganischen Partikeln mit Schichtstruktur vor der Verarbeitung zu Halbzeugen oder Formstoffen anstelle von polymeren Dispergatoren Mischungen aus ethylenisch ungesättigten Monomeren und thermisch zerfallenden Radikalbildnern zugesetzt werden, aus denen die wasserlöslichen, in Wasser dispergierbaren und/oder in Wasser emulgierbaren Polymere gebildet werden. Beispiele für geeignete ethylenisch ungesättigte Monomere sind Acrylamid, Vinylpyrrolidon, C₄-C₁₈-(Meth)acrylsäureester und/oder Vinylacetat.

Die erfindungsgemässen Halbzeuge und Formstoffe verbesserter Zähigkeit sind insbesondere in Form von Pressteilen, Spritzgussteilen oder Profilen in der Elektrotechnik, Elektronik, im Küchen- und Sanitärbereich, der Geräteindustrie und im Maschinenbau; in Form von Feststoffe oder Flüssigkeiten enthaltenden Mikrokapseln für fotoempfindliche und druckempfindliche Foto- und Kopierpapiere sowie in der Pharmazie und Agrochemie; in Form von Fasern für Filtermaterialien und nichtbrennbare Textilien; in Form von geschlossenzelligen oder offenzelligen Schaumstoffen zur Wärme- und Schalldämmung im Bauwesen und in der Fahrzeugindustrie; in Form von Beschichtungen als Einbrennlackierungen in der Fahrzeug- und Geräteindustrie sowie für kratzfeste Holzlackierungen; in Form von imprägnierten flächigen Träger-

materialien in der Textilindustrie und Papierindustrie, und in Form von Laminaten oder Schichtpressstoffen im Bauwesen und in der Möbelindustrie geeignet.

Beispiel 1

In einem 150 Liter - Rührreaktor werden 35 kg 30% wässrige Formalinlösung, 9 kg Melamin, 3 kg Benzoguanamin und 2,5 kg Harnstoff eingetragen, mit Natronlauge auf pH=8,0 eingestellt und bei 75°C unter Rühren innerhalb 40 min kondensiert. Nach Abkühlung auf Raumtemperatur werden in der Lösung des Aminoplastvorkondensats 900 g Natriummontmorillonit (Südchemie AG Moosburg, BRD) dispergiert.

Im beheizbaren Knetzer wird eine Mischung aus 3,3 kg gebleichter Sulfitecellulose, 1 kg Kreide und 120 g Magnesiumstearat mit 9 l der Natriummontmorillonit als Härter enthaltenden Aminoplastlösung imprägniert, homogenisiert, bei 80°C getrocknet, ausgetragen und granuliert und die Formmassenpartikel in einer beheizbaren Presse bei einer Werkzeugtemperatur von 170°C und einem Pressdruck von 250 bar zu 4 mm - Platten 100 x 100 mm verarbeitet.

Ausgefräste Prüfstäbe besitzen folgende Eigenschaften:

Zugfestigkeit: 29 MPa Biegefestigkeit: 82 MPa Biege-E-Modul: 7600 MPa

Schlagzähigkeit : 11,0 kJ/m² Kerbschlagzähigkeit: 4,0 kJ/m²

Beispiel 2

In einem 150 l - Rührreaktor werden 33 kg 30% wässrige Formalinlösung und 10 kg Melamin und 2,2 kg Harnstoff eingetragen und bei 80°C unter Rühren innerhalb 120 min kondensiert. Nach Abkühlung auf Raumtemperatur werden zu der Lösung des

Aminoplastvorkondensats 950 g Aluminiummontmorillonit (hergestellt aus Natriummontmorillonit durch Kationenaustausch Natrium gegen Aluminium) hinzugefügt und dispergiert.

Im beheizbaren Knetter wird eine Mischung aus 3,5 kg Textilschnitzel, 1 kg Lithopone und 120 g Calciumstearat mit 9,5 l der Aluminiummontmorillonit als Härter enthaltenden Aminoplastlösung imprägniert, homogenisiert, bei 80°C getrocknet, ausgetragen und granuliert und die Formmassenpartikel in einer beheizbaren Presse bei einer Werkzeugtemperatur von 170°C und einem Pressdruck von 250 bar zu 4 mm - Platten 100 x 100 mm verarbeitet.

Ausgefräste Prüfstäbe besitzen folgende Eigenschaften:

Zugfestigkeit: 31 MPa Biegefestigkeit: 85 MPa Biege-E-Modul: 8200 MPa

Schlagzähigkeit : 12,0 kJ/m² Kerbschlagzähigkeit: 5,0 kJ/m²

Beispiel 3

In einem 150 Liter - Rührreaktor mit Rückflusskühler und Hochgeschwindigkeitsdispargator werden 30 kg einer 30% wässrigen Aldehydlösung aus Formaldehyd/Glyoxal 9:1, 7,5 kg Melamin, 2 kg Anilin und 2,0 kg 2-(2-Hydroxyethyl-amino)-4,6-diamino-1,3,5-triazin eingetragen, mit Natronlauge auf pH=7,0 eingestellt und bei 85°C unter Rühren innerhalb 30 min kondensiert. Nach Abkühlung auf Raumtemperatur werden in die Lösung des Aminoplastvorkondensats 850 g Natriummontmorillonit (Südchemie AG Moosburg, BRD) eingetragen und dispergiert.

Zur Herstellung der Lamine wird mit der Lösung des Aminoplastvorkondensats, die Natriummontmorillonit (Südchemie AG Moosburg, BRD) als Härter enthält und der noch jeweils 1 Masse% Benetzungs- und Trennmittel zugefügt werden, ein Dekorpapier (Flächenmasse 80 g/m²) und ein Kraftpapier als Kernpapier (Flächenmasse 180

g/m²) bei 25°C im-prägniert. Nach Trocknung im Umluftofen bei 140°C auf eine Flüchte von 7,2% besitzt das Dekorpapier einen Harzanteil von 55 Masse% und das Kraftpapier einen Harzanteil von 43 Masse%. Nachfolgend werden 2 Schichten des imprägnierten Dekorpapiers mit einem Kernpapier zwischenliegend in einer Collin-Laborpresse mit einem Druck von 100 bar bei 160°C 130 s zusammengepresst.

Zur Prüfung der Zähigkeit wurde die Nachverformbarkeit des resultierenden Laminats untersucht. Bei Biegung des Laminats um einen auf 160°C aufgeheizten 3 mm Metallhorn trat keine Rissbildung des Laminats auf.

Patentansprüche

1. Verfahren zum Härten von Aminoplastharzen, dadurch gekennzeichnet, dass als Härter anorganische Partikel mit Schichtstruktur, die interlamellar austauschbare Kationen vom Typ Alkali-, Erdalkali-, Aluminium-, Eisen- und/oder Mangan-Kationen besitzen, verwendet werden.
2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass die anorganischen Partikel mit Schichtstruktur Silikate, Phosphate, Arsenate, Titanate, Vanadate, Niobate, Molybdate und/oder Manganate, bevorzugt Schichtsilikate vom Typ Montmorillonit, Bentonit, Kaolinit, Muskovit, Hectorit, Fluorhectorit, Kanemit, Revdit, Grumantit, Illerit, Saponit, Beidelit, Nontronit, Stevensit, Laponit, Taneolit, Vermiculit, Volkonskoit, Magadit, Rectorit, Halloysit, Kenyait, Sauconit, Borfluor-phlogopite und/oder synthetische Schichtsilikate, sind.
3. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass die Aminoplastharze Melaminharze, Harnstoffharze, Cyanamidharze, Dicyandiamidharze, Guanaminharze, Sulfonamidharze und/oder Anilinharze sind.
4. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass die Aminoplastharze Polykondensate aus Melamin bzw. Melaminderivaten und C₁-C₁₀-Aldehyden mit einem Molverhältnis Melamin bzw. Melaminderivat / C₁-C₁₀-Aldehyden 1 : 1 bis 1 : 6 sowie deren partielle Veretherungsprodukte mit C₁-C₁₀-Alkoholen sind, wobei die Melaminderivate bevorzugt durch Hydroxy-C₁-C₁₀-alkylgruppen, Hydroxy-C₁-C₄-alkyl(oxa-C₂-C₄-alkyl)₁₋₅-gruppen und/oder durch Amino-C₁-C₁₂-alkylgruppen substituierte Melamine, Diaminomethyltriazine und/oder Diaminophenyltriazine, besonders bevorzugt 2-(2-Hydroxyethylamino)-4,6-diamino-1,3,5-triazin, 2-(5-Hydroxy-3-oxa-pentylamino)-4,6-diamino-1,3,5-triazin und/oder 2,4,6-Tris-(6-aminohexylamino)-1,3,5-triazin, Ammelin, Ammelid, Melem, Melon, Melam, Benzoguanamin, Acetoguanamin, Tetramethoxy-methylbenzoguanamin, Caprinoguanamin und/oder Butyroguanamin sind, und die C₁-C₁₀-Aldehyde bevorzugt

Formaldehyd, Acetaldehyd, Trimethylolacetaldehyd, Acrolein, Furfurol, Glyoxal und/oder Glutaraldehyd, besonders bevorzugt Formaldehyd, sind.

5. Verfahren zur Herstellung von Aminoplastharzen mit verbesserter Zähigkeit, dadurch gekennzeichnet, dass eine Mischung aus Aminoplastvorkondensat, mit anorganischen Partikeln mit Schichtstruktur, die interlamellar austauschbare Kationen vom Typ Alkali-, Erdalkali-, Aluminium-, Eisen- und/oder Mangan-Kationen besitzen, in Form wässriger Dispersionen bzw. Emulsionen mit einem Feststoffgehalt von 30 – 80 Masse%, die gegebenenfalls bis 50 Masse% C₁-C₈-Alkohole, 0,1 – 5 Masse% polymere Dispergatoren und 0,01 bis 3 Masse% Detergentien enthalten können, versetzt wird und
 - nach Trocknung und nachfolgender thermischen Verarbeitung der Formmassen durch Pressen, Spritzguss, Schmelzspinnen oder Extrusion zu Pressteilen, Spritzgussteilen, Fäden oder Profilen ausgeformt und ausgehärtet werden, oder
 - nach Konzentrierung der wässrigen Lösungen durch Zentrifugenspinnen, Fadenziehen, Extrudieren oder Fibrillierungsprozesse, gegebenenfalls unter nachfolgender Reckung, und Härtung zu Aminoplastfasern verarbeitet werden, oder
 - durch Eintrag in eine emulgatorfreie wässrige Dispersion von festen oder flüssigen Kapselkernbildnern, Aushärtung und Sprühtrocknung zu Mikrokapseln verarbeitet werden, oder
 - durch Eintrag in eine emulgatorfreie wässrige Dispersion von flüchtigen Kohlenwasserstoffen, Inertgasen und/oder anorganischen Carbonaten, und Austrag der Hohlpartikel entweder in Formen und Aushärtung zu geschlossenzelligen Schaumstoffen oder durch ein Formwerkzeug und Aushärtung zu geschlossenzelligen geschäumten Profilen verarbeitet werden, oder

- durch Eintrag in eine wässrige Treibmittelemulsion von flüchtigen Kohlenwasserstoffen, Inertgasen und/oder anorganischen Carbonaten, Erwärmung auf die Siede- bzw. Zersetzungstemperatur des Treibmittels und Austrag entweder in Formen und Aushärtung zu offenzelligen Schaumstoffen oder durch ein Formwerkzeug und Aushärtung zu offenzelligen geschäumten Profilen verarbeitet werden, oder
- nach Rezepturierung zu Lackharzlösungen bzw. Lackharzdispersionen und nachfolgend durch Auftrag der Lackharzlösungen bzw. Lackharzdispersionen auf flächige Trägermaterialien, Trocknung und Härtung zu Lackharzbeschichtungen verarbeitet werden, oder
- nach Rezepturierung zu Tränkhharzlösungen bzw. Tränkhharzdispersionen nachfolgend durch Tränkung von flächigen Trägermaterialien, Laminierung und Härtung zu Schichtpressstoffen bzw. Laminaten verarbeitet werden,

wobei, jeweils bezogen auf die Aminoplaste, 1 bis 400 Masse% Füll- und/oder Verstärkerstoffe und/oder 0,1 bis 5 Masse% übliche Zusatzstoffe vor und/oder während der Verarbeitung zugesetzt werden können.

6. Mit Hilfe anorganischer Partikel mit Schichtstruktur, die interlamellar austauschbare Kationen vom Typ Alkali-, Erdalkali-, Aluminium-, Eisen- und/oder Mangan-Kationen enthalten, ausgehärtete Aminoplastharze.
7. Ausgehärtete Aminoplastharze nach Anspruch 6, dadurch gekennzeichnet, dass sie Presseile Spritzgussteile, Profile, Mikrokapseln, Fasern, geschlossenzellige oder offenzellige Schaumstoffe, Beschichtungen, Lamine, Schichtpressstoffe oder imprägnierte flächige Trägermaterialien sind.

8. Ausgehärtete Aminoplastharze nach Anspruch 6, dadurch gekennzeichnet, dass sie Pressteile, Spritzgussteile oder Profilen in der Elektrotechnik, Elektronik, im Küchen- und Sanitärbereich, der Geräteindustrie und im Maschinenbau; in Form von Feststoffe oder Flüssigkeiten enthaltenden Mikrokapseln für fotoempfindliche und druckempfindliche Foto- und Kopierpapiere sowie in der Pharmazie und Agrochemie; in Form von Fasern für Filtermaterialien und nichtbrennbare Textilien; in Form von geschlossenzelligen oder offenzelligen Schaumstoffen zur Wärme- und Schalldämmung im Bauwesen und in der Fahrzeugindustrie; in Form von Beschichtungen als Einbrennlackierungen in der Fahrzeug- und Geräteindustrie sowie für kratzfeste Holzlackierungen; in Form von imprägnierten flächigen Trägermaterialien in der Textilindustrie und Papierindustrie, und in Form von Laminaten oder Schichtpressstoffen im Bauwesen und in der Möbelindustrie sind.